

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 37/00, C07D 301/12, C04B 38/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/55229
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Dezember 1998 (10.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03394		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 1998 (05.06.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 23 751.7 6. Juni 1997 (06.06.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Am Stecken 14a, D-67435 Neustadt (DE). WALCH, Andreas [DE/DE]; Mönchhofstrasse 32, D-69120 Heidelberg (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Berg- waldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE).			
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).			
(54) Title: SHAPED BODY AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF			
(54) Bezeichnung: FORMKÖRPER UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a shaped body, containing at least one porous oxidic material which can be obtained according to a method comprising the following steps: (I) adding a mixture containing a porous oxidic material or a mixture of two or more materials of the same type with a mixture containing at least one alcohol and water and (II) kneading, deforming, drying and calcinating the mixture added in step (I). The invention further relates to a method for the production of said body.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt: (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.</p>			
BEST AVAILABLE COPY			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

Formkörper und Verfahren zu dessen Herstellung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft einen mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper, ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie dessen Verwendung zur Umsetzung von organischen Verbindungen, insbesondere zur Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens
15 einer C-C-Doppelbindung. Der hierin beschriebene Formkörper weist hohe Abriebfestigkeit und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften auf.

20

Abriebfeste Formkörper aus katalytisch aktiven Massen werden in vielen chemischen Verfahren eingesetzt, insbesondere bei Verfahren unter Verwendung eines Festbetts. Demgemäß existiert eine immense Fülle von Literatur zu diesem Thema. Über den Einsatz von Katalysatoren auf der Basis poröser oxidischer Materialien, wie z.B. Zeolithe, und speziell bezüglich der Verformung derartiger Materialien existiert bedeutend weniger Literatur.

25

In der Regel wird zur Herstellung von Festkörpern die katalytisch aktive Masse, d.h. das poröse oxidische Material mit einem Bindemittel, einer organischen viskositätssteigernden Verbindung und einer Flüssigkeit zum Anteigen der Masse versetzt und in einer Misch- oder Knetvorrichtung oder
30 einem Extruder verdichtet. Anschließend wird die daraus resultierende plastische Masse verformt, insbesondere unter Verwendung einer Strangpresse oder eines Extruders, und die resultierenden Formkörper getrocknet und calciniert.

Als Bindemittel werden dabei eine Reihe von anorganischen Verbindungen benutzt.

So wird gemäß der US-A 5,430,000 Titandioxid oder Titandioxidhydrat als
5 Bindemittel verwendet. Als weitere, im Stand der Technik genannte Bindemittel sind zu nennen:

Aluminiumoxidhydrat oder andere aluminiumhaltige Bindemittel
(WO 94/29408);

Gemische aus Silizium- und Aluminiumverbindungen (WO 94/13584);

10 Siliziumverbindungen (EP-A 0 592 050);

Tonminerale (JP-A 03 037 156);

Alkoxysilane (EP-B 0 102 544).

Als organische viskositätssteigernde Substanzen werden in der Regel
15 hydrophile Polymere, wie z.B. Cellulose oder Polyacrylate, verwendet.

Ferner beschreibt die Anmelderin selbst in der DE-A 196 23 611.8 einen
Oxidationskatalysator mit Zeolith-Struktur, der durch verfestigende
Formgebungsprozesse geformt worden ist, sowie dessen Verwendung bei der
20 Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid, sowie, in der
DE-A 196 23 609.6 einen Oxidationskatalysator auf der Basis von Titan-
oder Vanadiumsilicaliten mit Zeolith-Struktur, der ebenfalls durch
verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist und einen Gehalt von
0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen, wie darin
25 definiert, aufweist.

In allen Druckschriften gemäß des oben zitierten Standes der Technik wird
bei der Herstellung der dort beschriebenen Formkörper als Flüssigkeit zum
Anteigen der Masse (Anteigungsmittel) Wasser verwendet.

Die oben beschriebenen auf einem porösen oxidischen Material basierenden Formkörper, wie z.B. Zeolithe und insbesondere Titansilicalite, besitzen jedoch einige Nachteile.

- 5 So besitzen viele der in der obigen Literatur beschriebenen Formkörper für eine Anwendung als Katalysator im Festbett nur eine unzureichende mechanische Festigkeit.

Dies fällt insbesondere dann ins Gewicht, wenn Nebenreaktionen bestimmter Bindemittel unerwünscht sind und aus diesem Grund ganze Klassen von Bindemitteln, die einem derartigen Formkörper eine ausreichende Festigkeit verleihen könnten, z.B. aufgrund anderer negativer Eigenschaften nicht verwendet werden können. Beispielsweise können bei der Herstellung von Titansilicalit, der als Katalysator für die Epoxidation von z.B. Propylen mit Wasserstoffperoxid verwendet wird, aluminiumhaltige Bindemittel nicht verwendet werden, da es aufgrund der durch den aluminiumhaltigen Bindemittel induzierten Acidität zu vermehrter Ringöffnung und Nebenproduktbildung kommt. Darüber hinaus können Titan-haltige Bindemittel zu hohen Zersetzungsraten des eingesetzten Wasserstoffperoxids führen, wenn diese Titan-haltigen Bindemittel zu nachweisbaren Titandioxidgehalten im Formkörper führen.

Ebenso unerwünscht ist es, Bindemittel zu verwenden, die einen Gehalt an Alkali- oder Erdalkalimetallen > 100 ppm besitzen. Durch Verwendung derartiger Bindemittel kann die katalytische Aktivität von z.B. Titansilicalit stark beeinträchtigt werden, da die katalytisch aktiven Ti-Zentren durch die Alkali- oder Erdalkalitionen inaktiviert werden.

Somit liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper, der eine

ausreichende mechanische Stabilität aufweist, um als Katalysator in einem Festbett verwendet zu werden, bereitzustellen. Bei dessen Verwendung für katalytische Reaktionen sollte die aufgrund von Nebenreaktionen des zugesetzten Bindemittels auftretenden Aktivitäts- oder Selektivitätseinbußen verglichen mit den Katalysatoren gemäß des Standes der Technik vermieden werden. Ferner wird ein Verfahren zu dessen Herstellung bereitgestellt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der nahezu oder überhaupt keine Aktivitäts- und Selektivitätseinbußen bei seiner Verwendung als Katalysator aufweist, erhalten werden kann, sofern bei dessen Herstellung eine Mischung, enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser als Anteigungsmittel verwendet werden. Nochmals verbesserte Formkörper der hier in Rede stehenden Art werden erhalten, wenn neben dem oben definierten Anteigungsmittel ein Metallsäureester oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon als Bindemittel verwendet wird.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung einen mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
 - (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs,
- sowie ein

Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörpers, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung

enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
(II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I)
versetzten Gemischs.

5 Die erfindungsgemäße Herstellung der oben beschriebenen Formkörper
ausgehend von einem porösen oxidischen Material in Pulverform beinhaltet
die Bildung einer plastischen Masse, die mindestens ein poröses oxidisches
Material, ein Bindemittel, eine Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol
und Wasser, gegebenenfalls eine oder mehrere organische viskositätssteigernde
10 Substanzen und weitere aus dem Stand der Technik bekannte Zusatzstoffe
enthält.

Die durch inniges Vermischen, insbesondere Kneten der obigen Komponenten
erhaltene plastische Masse wird vorzugsweise durch Strangpressen oder
15 Extrudieren verformt und der erhaltene Formkörper wird nachfolgend
getrocknet und abschließend calciniert.

Bezüglich der zur Herstellung des erfindungsgemäßen Formkörpers
verwendbaren porösen oxidischen Materialien existieren keine besonderen
20 Beschränkungen, solange es möglich ist, ausgehend von diesen Materialien
einen wie hierin beschriebenen Formkörper herzustellen.

Vorzugsweise ist das poröse oxidische Material ein Zeolith, weiter bevorzugt
ein Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- oder Vanadium-haltiger
25 Zeolith und insbesondere ein Titansilicalit.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilicate mit geordneten Kanal-
und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen. Der Begriff "Mikroporen",
wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, entspricht
30 der Definition in "Pure Appl. Chem." 45, S. 71 ff., insbesondere S. 79

(1976), und bezeichnet Poren mit einem Porendurchmesser von kleiner 2 nm. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W.M. Meier und D.H. Olson in "Atlas of Zeolithe Structure Types", Elsevier, 4. Auflage, London 1996.

Ferner existieren Zeolithe, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silicatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) vorhanden ist. Die Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978. Außer Silizium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

In den beschriebenen Zeolithen kann das Titan desselben teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen zur Summe aus Silizium und Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

Üblicherweise stellt man die genannten Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- und Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer SiO_2 -Quelle, einer Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen bzw. Vanadium-Quelle, wie z.B. Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid, Zirkoniumalkoholat, Chromoxid, Nioboxid oder Eisenoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base als Templat ("Schablonen-Verbindung"), wie z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von basischen Verbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umsetzt, wobei ein kristallines Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan, bzw. das Zirkonium, Chrom, Niob, Eisen und/oder Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselndem Anteil mit 4-, 5- oder 6-facher Koordination vor. Zur Verbesserung der katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das so hergestellte Titan- bzw. Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen-, Vanadiumzeolith-Pulver wird dann, wie nachstehend beschrieben, zu einem Formkörper verarbeitet.

Bevorzugte Zeolithe sind Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob- oder Vanadiumzeolithe, weiter bevorzugt solche mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur BEA-, MOR-TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL-, CHA-, ERI-, RHO-, GIS-, BOG-, NON-, EMT-, HEU-, KFI-, FAU-, DDR-, MTT-, RUT-, LTL-, MAZ-, GME-, NES-, OFF-, SGT-, EUO-, MFS-, MCM-22- oder MFI/MEL-

Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben angegebenen Literaturstelle von Meier und Olson beschrieben. Denkbar sind für die vorliegende Erfindung weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UDT-1, CIT-1, CIT-S, ZSM-48, MCM-48, ZSM-12, Ferrierit oder β -Zeolith und des Mordenits. Derartige Zeolithe sind unter anderem in der
5 US-A 5 430 000 und der WO 94/29408 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt voll umfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

10 Auch bezüglich der Porenstruktur der erfindungsgemäßen Formkörper existieren keine besonderen Beschränkungen, d.h. der erfindungsgemäße Formkörper kann Mikroporen, Mesoporen, Makroporen, Mikro- und Mesoporen, Mikro- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen aufweisen, wobei die Definition der Begriffe "Mesoporen" und "Makroporen"
15 ebenfalls derjenigen in oben erwähnter Literatur gemäß Pure Appl. Chem. entspricht und Poren mit einem Durchmesser von > 2 nm bis ca. 50 nm bzw. $>$ ungefähr 50 nm bezeichnet.

Ferner kann es sich bei dem erfindungsgemäßen Formkörper um ein Material
20 auf der Basis eines mesoporösen siliziumhaltigen Oxids sowie eines siliziumhaltigen Xerogels handeln.

Besonders bevorzugt sind siliziumhaltige mesoporöse Oxide, die noch Ti, V, Zr, Sn, Cr, Nb oder Fe, insbesondere Ti, V, Zr, Cr, Nb oder ein Gemisch
25 aus zwei oder mehr davon, enthalten.

Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke bislang eingesetzten Verbindungen. Bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide des Siliziums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder
30 Titans verwendet. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist

Siliziumdioxid, wobei das SiO_2 als Kieselöl oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungsschritt eingebracht werden kann. Ferner sind Oxide des Magnesiums und Berylliums sowie Tone, z.B. Montmorillonite, Kaoline, Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und
5 Anauxite als Bindemittel verwendbar.

Vorzugsweise wird als Bindemittel jedoch ein Metallsäureester oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon als Bindemittel in Stufe (I) des erfindungsgemäßen Verfahrens zugesetzt. Als solche sind insbesondere
10 Orthokieselsäureester, Tetraalkoxysilane, Tetraalkoxytitanate, Trialkoxyaluminate, Tetraalkoxyzirkonate oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon zu nennen.

Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch
15 Tetraalkoxysilane als Bindemittel verwendet. Im einzelnen zu nennen sind dabei Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan und Tetrabutoxysilan, die analogen Tetraalkoxytitan- und -zirkonium-Verbindungen sowie Trimethoxy-, Triethoxy-, Tripropoxy-, Tributoxyaluminium, wobei Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan besonders bevorzugt sind.

20 Der erfindungsgemäße Formkörper enthält vorzugsweise bis zu ungefähr 80 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 1 bis ungefähr 50 Gew.-% und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 30 Gew.-% Bindemittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers, wobei sich der Gehalt an
25 Bindemittel aus der Menge des entstehenden Metalloxids ergibt.

Der vorzugsweise verwendete Metallsäureester wird in einer solchen Menge eingesetzt, daß der daraus entstehende Metalloxid-Gehalt im Formkörper
ungefähr 1 bis ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 2 bis ungefähr
30 50 Gew.-% und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 30 Gew.-%, jeweils

bezogen auf die Gesamtmasse des Formkörpers liegt.

Wie sich aus obigem bereits ergibt, können selbstverständlich auch Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Bindemittel eingesetzt werden.

5

Essentiell für die vorliegende Erfindung ist es, daß bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Formkörpers als Anteigungsmittel eine Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wassers verwendet wird. Dabei beträgt der Alkoholgehalt dieser Mischung im allgemeinen ungefähr 1 bis
10 ungefähr 80 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 5 bis ungefähr 70 Gew.-% und insbesondere ungefähr 10 bis ungefähr 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

15

Vorzugsweise entspricht der verwendete Alkohol der Alkoholkomponente des als Bindemittel vorzugsweise verwendeten Metallsäureesters, wobei es jedoch auch nicht kritisch ist, einen anderen Alkohol zu verwenden.

20

Bezüglich der verwendbaren Alkohole bestehen keinerlei Beschränkungen, sofern sie wassermischbar sind. Es können demnach sowohl Monoalkohole mit 1 bis 4 C-Atomen und wassermischbare mehrwertige Alkohole verwendet werden. Insbesondere werden Methanol, Ethanol, Propanol sowie n-, iso-, tert.-Butanol, sowie Gemische aus zwei oder mehr davon verwendet.

25

Als organische viskositätssteigernde Substanz können ebenfalls alle dafür geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden. Vorzugsweise sind dies organische, insbesondere hydrophile Polymere, wie z.B. Cellulose, Stärke, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyisobuten, Polytetrahydrofuran. Diese Substanzen fördern in erster Linie die Bildung einer plastischen Masse
30 während des Knet-, Verformungs- und Trocknungsschritts durch Verbrücken

der Primärpartikel und gewährleisten darüber hinaus die mechanische Stabilität des Formkörpers beim Verformen und Trocknen. Diese Substanzen werden beim Calcinieren wieder aus dem Formkörper entfernt.

- 5 Als weitere Zusatzstoffe können Amine oder aminartige Verbindungen, wie z.B. Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkohole, sowie carbonathaltige Substanzen, wie z.B. Calciumcarbonat, zugesetzt werden. Derartige weitere Zusatzstoffe sind in EP-A 0 389 041, EP-A 0 200 260 und in WO 95/19222 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den
- 10 Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

- Statt basischer Zusatzstoffe ist es auch möglich saure Zusatzstoffe zu verwenden. Diese können unter anderem eine schnellere Reaktion des Metallsäureesters mit dem porösen oxidischen Material bewirken. Bevorzugt
- 15 sind organische saure Verbindungen, die sich nach dem Verformungsschritt durch Calcinieren herausbrennen lassen. Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren. Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Zusatzstoffe eingebaut werden.

- 20 Die Zugabereihenfolge der Bestandteile der das poröse oxidische Material enthaltenden Masse ist nicht kritisch. Es ist sowohl möglich, zuerst das Bindemittel zuzugeben, anschließend die organische viskositätssteigernde Substanz, ggf. den Zusatzstoff und zum Schluß die Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wassers, als auch die Reihenfolge bezüglich
- 25 des Bindemittels, der organischen viskositätssteigernden Substanz und der Zusatzstoffe zu vertauschen.

- Nach der Zugabe des Bindemittels zum pulverförmigen porösen Oxid, dem gegebenenfalls die organische viskositätssteigernde Substanz bereits zugegeben
- 30 worden ist, wird die in der Regel noch pulverförmige Masse 10 bis 180

Minuten im Knetter oder Extruder homogenisiert. Dabei wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 10 °C bis zum Siedepunkt des Anteigungsmittel und Normaldruck oder leichtem überatmosphärischem Druck gearbeitet. Danach erfolgt die Zugabe der restlichen Bestandteile, und das so
5 erhaltene Gemisch wird solange geknetet, bis eine verstrangbare oder extrudierfähige, plastische Masse entstanden ist.

Prinzipiell können für die Knetung und die Verformung alle herkömmlichen Knet- und Verformungsvorrichtungen bzw. Verfahren, wie sie zahlreich aus
10 dem Stand der Technik bekannt sind und für die Herstellung von z.B. Katalysator-Formkörpern allgemein verwendet werden.

Wie bereits angedeutet, sind jedoch Verfahren bevorzugt, bei denen die Verformung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu
15 Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise ungefähr 1 bis ungefähr 10 mm, insbesondere ungefähr 2 bis ungefähr 5 mm, erfolgt. Derartige Extrusionsvorrichtungen werden beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 2, S. 295 ff., 1972 beschrieben. Neben der Verwendung eines Extruders wird ebenfalls vorzugsweise eine
20 Strangpresse zur Verformung verwendet.

Nach Beendigung des Strangpressens oder Extrudierens werden die erhaltenen Formkörper bei im allgemeinen ungefähr 30 °C bis 140 °C (1 bis 20 h, Normaldruck) getrocknet und bei ungefähr 400 °C bis ungefähr 800 °C (3
25 bis 10 h, Normaldruck) calciniert.

Selbstverständlich können die erhaltenen Stränge bzw. Extrudate zerkleinert werden. Sie werden dabei vorzugsweise zu einem Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm
30 zerkleinert.

Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Formkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit ungefähr 0,1 mm Mindestpartikeldurchmesser.

- 5 Die erfindungsgemäßen bzw. nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörper besitzen - verglichen mit entsprechenden Formkörpern des Standes der Technik - eine verbesserte mechanische Stabilität bei gleichzeitigem Erhalt der Aktivität und Selektivität.

10

- Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können zur katalytischen Umwandlung organischer Moleküle eingesetzt werden. Umsetzungen dieser Art sind beispielsweise Oxidationen, die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propylenoxid aus
15 Propylen und H_2O_2 , die Hydroxylierung von Aromaten, wie z.B. Hydrochinon aus Phenol und H_2O_2 , die Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Aldehyden und Säuren, Isomerisierungsreaktionen, wie z.B. die Umwandlung von Epoxiden zu Aldehyden, sowie weitere in der Literatur mit derartigen Formkörpern, insbesondere Zeolith-Katalysatoren beschriebenen
20 Umsetzungen, wie sie beispielsweise in W. Hölderich, "Zeolites: Catalysts for the Synthesis of Organic Compounds", Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., 49, Amsterdam (1989), S. 69 bis 93, und insbesondere für mögliche Oxidationsreaktionen von B. Notari in Stud. Surf. Sci. Catal., 37 (1987), S. 413 bis 425, beschrieben sind.

25

- Dabei eignen sich die vorstehend ausführlich diskutierten Zeolithe insbesondere für die Epoxidation von Olefinen, vorzugsweise solchen mit 2 bis 8 C-Atomen, weiter bevorzugt Ethylen, Propylen oder Buten, und insbesondere Propen zu den entsprechenden Olefinoxiden. Demgemäß betrifft
30 die vorliegende Erfindung insbesondere die Verwendung des hierin

beschriebenen Formkörpers zur Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propylen und Wasserstoffperoxid.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung in ihrer allgemeinsten Ausgestaltungsform die Verwendung einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser als Anteigungsmittel, vorzugsweise in Kombination mit einem Metallsäureester als Bindemittel zur Herstellung verformbarer Gemische, die mindestens ein poröses oxidisches Material enthalten.

10

BEISPIELE

Beispiel 1

15 In einem Vierhalskolben (4 l Inhalt) wurden 910 g Tetraethylorthosilicat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Anschließend versetzte man mit 1600 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90 °C bis 100 °C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 900 g) abdestilliert. Man füllte mit 3 l Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

25 Mit einer Heizrate von 3 °C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175 °C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110 °C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage: 298 g).

30

Anschließend wurde unter Luft bei 550 °C in 5 Stunden das im Zeolithen verbliebene Templat abgebrannt. (Calcinierungsverlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO₂ betrug 97 %. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05 bis 0,25 µm und das Produkt zeigte im IR eine typische Bande bei ca. 960 cm⁻¹.

10

Beispiel 2

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 48 g Tetramethoxysilan 2 h lang im Knetter vermischt. Anschließend wurden 6 g Walocel (Methylcellulose) zugegeben. Zum Anteigen gab man nun 77 ml einer Wasser-Methanol-Mischung mit einem Methanolgehalt von 25 Gew.-% zu. Die erhaltene Masse wurde weitere 2 h im Knetter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Die so erhaltenen Formkörper wurden auf ihre Seitendruckfestigkeit geprüft. Die Seitendruckfestigkeit betrug 4,11 kg. 10 g der so erhaltenen Formkörper wurden zu Splitt (Partikelgröße 1 - 2 mm) verarbeitet und als Katalysator A in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

25

Vergleichsbeispiel 1

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 48 g Tetramethoxysilan 2 h lang im Knetter vermischt. Anschließend wurden 6 g

30

Walocel (Methylcellulose) zugegeben. Zum Anteigen gab man nun 80 ml Wasser zu. Die erhaltene Masse wurde weitere 2 h im Knetter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Die so erhaltenen Formkörper wurden auf ihre Seitendruckfestigkeit geprüft. Die Seitendruckfestigkeit betrug 3,59 kg. 10 g der so erhaltenen Formkörper wurden zu Splitt (Partikelgröße 1 - 2 mm) verarbeitet und als Katalysator B in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

10

Beispiel 3

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden trocken mit 6 g Walocel (Methylcellulose) gemischt und mit 48 g Tetraethoxysilan 30 min im Knetter vermischt. Zum Anteigen gab man nun 75 ml einer Wasser-Ethanol-Mischung mit einem Ethanolgehalt von 50 Gew-% zu. Die so erhaltene Masse wurde 1 h lang im Knetter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die so erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Die so erhaltenen Formkörper wurden auf ihre Seitendruckfestigkeit geprüft. Die Seitendruckfestigkeit betrug 3,08 kg. 10 g der so erhaltenen Formkörper wurden zu Splitt (Partikelgröße 1 - 2 mm) verarbeitet und als Katalysator C in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

25

Vergleichsbeispiel 2

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 48 g Tetraethoxysilan 2 h im Knetter vermischt. Anschließend wurden 6 g Walocel

30

(Methylcellulose) zugegeben. Zum Anteigen gab man nun 79 ml Wasser zu. Die so erhaltene Masse wurde 1 h lang im Knetter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 2 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Die so erhaltenen Formkörper wurden auf ihre Seitendruckfestigkeit geprüft. Die Seitendruckfestigkeit betrug 1,92 kg. 10 g der so erhaltenen Formkörper wurde zu Splitt (Partikelgröße 1 - 2 mm) verarbeitet und als Katalysator D in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

10

Vergleichsbeispiel 3

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 6 g Walocel (Methylcellulose), 30 g Kieselöl (Ludox AS-40) und 85 ml Wasser 2 h im Knetter verdichtet. Die so erhaltene Masse wurde dann in einer Strangpresse zu

2 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert. Die so erhaltenen

Formkörper wurden auf ihre Seitendruckfestigkeit geprüft. Die Seitendruckfestigkeit betrug 0,89 kg. 10 g der so erhaltenen Formkörper wurden zu Splitt (Partikelgröße 1 - 2 mm) verarbeitet und als Katalysator E in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid verwendet.

25

Beispiele 4 bis 8

In einen Stahlautoklaven mit Korbeinsatz und Begasungsrührer wurden jeweils soviel Gramm an Katalysator A bis E eingebaut, daß die Masse an eingebautem Titansilicalit 0,5 g betrug. Der Autoklav wurde mit 100 g

30

Methanol befüllt, verschlossen und auf seine Dichtigkeit überprüft. Anschließend wurde er auf 40 °C temperiert und 11 g flüssiges Propen in den Autoklaven dosiert. Nun wurden mittels einer HPLC-Pumpe 9,0 g einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung (Gehalt an Wasserstoffperoxid in der Lösung 30 Gew.-%) in den Autoklaven gepumpt und die Wasserstoffperoxidreste in den Zuleitungen anschließend mit 16 ml Methanol in den Autoklaven gespült. Der Anfangsgehalt der Reaktionslösung an Wasserstoffperoxid betrug 2,5 Gew.-%. Nach 2 h Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der flüssige Austrag wurde cerimetrisch auf Wasserstoffperoxid untersucht. Die Analyse und die Bestimmung des Gehalts an Propylenoxid erfolgte gaschromatographisch.

Katalysator	Gehalt an Propylenoxid (Gew.-%)	Restgehalt an Wasserstoffperoxid (Gew.-%)
A	1,42	0,99
B (Vergleich)	1,19	1,12
C	1,28	1,10
D (Vergleich)	1,15	1,20
E (Vergleich)	1,49	0,98

Aus den Beispielen ist ersichtlich, daß durch die erfindungsgemäße Verwendung von Metallsäureestern als Bindemittel und Wasser-Alkoholmischungen als Anteigungsmittel eine erhöhte Seitendruckfestigkeit bei gleichzeitigem Erhalt der Selektivität und Aktivität erhalten werden kann.

Patentansprüche

5

10

15

20

25

30

1. Ein mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltender Formkörper, der erhältlich ist durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:
 - (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
 - (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.
2. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein poröses oxidisches Material enthaltenden Formkörpers, das die folgenden Stufen umfaßt:
 - (I) Versetzen eines Gemischs enthaltend ein poröses oxidisches Material oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon mit einer Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser, und
 - (II) Kneten, Verformen, Trocknen und Calcinieren des gemäß Stufe (I) versetzten Gemischs.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Gemisch in Stufe (I) zusätzlich mit einem Metallsäureester oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon versetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der Metallsäureester ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einer Orthokieselsäureester, einem Tetraalkoxysilan, einem Tetraalkoxytitanat, einem Trialkoxyaluminat, einem Tetraalkoxyzirkonat und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei das Gemisch in Stufe (I) zusätzlich mit einem organischen hydrophilen Polymer oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon versetzt wird.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei der Alkohol in der Mischung enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser mit dem Alkohol im Metallsäureester übereinstimmt.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, wobei das in der Stufe (I) erhaltene Gemisch durch Strangpressen oder Extrudieren verformt wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, wobei das poröse oxidische Material ein Zeolith, vorzugsweise ein Titan-, Zirkonium-, Chrom-, Niob-, Eisen- oder Vanadium-haltiger Zeolith, ein mesoporöses siliziumhaltiges Oxid oder ein siliziumhaltiges Xerogel, und insbesondere ein Titansilicalit ist.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, wobei der ein poröses oxidisches Material enthaltende Formkörper Mikroporen, Mesoporen, Makroporen, Mikro- und Mesoporen, Mikro- und Makroporen oder Mikro-, Meso- und Makroporen aufweist.
- 30 10. Verwendung des Formkörpers gemäß Anspruch 1 oder eines Formkörpers hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis

5 9 oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon zur Epoxidation von organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung, zur Hydroxylierung von aromatischen organischen Verbindungen, oder zur Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Ketonen, Aldehyden und Säuren.

10 11. Verwendung des Formkörpers gemäß Anspruch 1 oder eines Formkörpers, hergestellt durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 9 zur Epoxidation eines Olefins, vorzugsweise zur Herstellung von Propylenoxid ausgehend von Propylen und Wasserstoffperoxid.

15 12. Verwendung einer Mischung, enthaltend mindestens einen Alkohol und Wasser als Anteigungsmittel, vorzugsweise in Kombination mit einem Metallsäureester als Bindemittel, zur Herstellung eines verformbaren Gemischs, das mindestens ein poröses oxidisches Material enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J37/00 C07D301/12 C04B38/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07D C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4 162 285 A (TANABASHI ISAO) 24 July 1979 see claims 1,7 ---	1,2,5,7, 8 9-12
X A	EP 0 072 390 A (DEGUSSA) 23 February 1983 see claim 1 ---	1,2,7,8 9-12
A	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3 November 1993 see abstract; claim 6 ---	1,2,9-12
A	EP 0 102 544 A (BASF AG) 14 March 1984 cited in the application see examples 1-5 ---	1-12
A	EP 0 639 404 A (MITSUBISHI RAYON CO) 22 February 1995 see abstract -----	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 1998

Date of mailing of the international search report

15/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03394

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4162285 A	24-07-1979	JP 1349155 C	28-11-1986
		JP 52150407 A	14-12-1977
		JP 60034510 B	09-08-1985
		CA 1063324 A	02-10-1979
		DE 2725722 A	15-12-1977
		FR 2354302 A	06-01-1978
		GB 1527566 A	04-10-1978
		SE 425903 B	22-11-1982
EP 0072390 A	23-02-1983	SE 7706718 A	11-12-1977
		DE 3132674 A	17-03-1983
		JP 1005803 B	01-02-1989
		JP 1522504 C	12-10-1989
		JP 58036970 A	04-03-1983
EP 0568336 A	03-11-1993	US 4482642 A	13-11-1984
		US 5262550 A	16-11-1993
		AT 129708 T	15-11-1995
		DE 69300720 D	07-12-1995
		DE 69300720 T	11-04-1996
		ES 2079236 T	01-01-1996
EP 0102544 A	14-03-1984	JP 6009592 A	18-01-1994
		DE 3231498 A	01-03-1984
EP 0639404 A	22-02-1995	DE 3376801 A	07-07-1988
		JP 5309273 A	22-11-1993
		US 5550095 A	27-08-1996
		WO 9323161 A	25-11-1993

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03394

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01J37/00 C07D301/12 C04B38/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07D C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 162 285 A (TANABASHI ISAO) 24. Juli 1979	1,2,5,7,8
A	siehe Ansprüche 1,7	9-12
X	EP 0 072 390 A (DEGUSSA) 23. Februar 1983	1,2,7,8
A	siehe Anspruch 1	9-12
A	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3. November 1993	1,2,9-12
	siehe Zusammenfassung; Anspruch 6	
A	EP 0 102 544 A (BASF AG) 14. März 1984 in der Anmeldung erwähnt	1-12
	siehe Beispiele 1-5	
A	EP 0 639 404 A (MITSUBISHI RAYON CO) 22. Februar 1995	1,2
	siehe Zusammenfassung	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Oktober 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Faria, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 98/03394

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4162285 A	24-07-1979	JP 1349155 C	28-11-1986
		JP 52150407 A	14-12-1977
		JP 60034510 B	09-08-1985
		CA 1063324 A	02-10-1979
		DE 2725722 A	15-12-1977
		FR 2354302 A	06-01-1978
		GB 1527566 A	04-10-1978
		SE 425903 B	22-11-1982
		SE 7706718 A	11-12-1977
EP 0072390 A	23-02-1983	DE 3132674 A	17-03-1983
		JP 1005803 B	01-02-1989
		JP 1522504 C	12-10-1989
		JP 58036970 A	04-03-1983
		US 4482642 A	13-11-1984
EP 0568336 A	03-11-1993	US 5262550 A	16-11-1993
		AT 129708 T	15-11-1995
		DE 69300720 D	07-12-1995
		DE 69300720 T	11-04-1996
		ES 2079236 T	01-01-1996
		JP 6009592 A	18-01-1994
EP 0102544 A	14-03-1984	DE 3231498 A	01-03-1984
		DE 3376801 A	07-07-1988
EP 0639404 A	22-02-1995	JP 5309273 A	22-11-1993
		US 5550095 A	27-08-1996
		WO 9323161 A	25-11-1993

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.